

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification: C09D 5/44	A1	(11) International Publication Number: WO 00/50522 (43) International Publication Date: 31 August 2000 (31.08.2000)
(21) International Application Number: PCT/EP00/01434		Published
(22) International Filing Date: 22 February 2000 (22.02.2000)		
(30) Priority Data: 199 08 144.1 25 February 1999 (25.02.1999) DE		
(60) Parent Application or Grant E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, INC. [/]; O. KLEIN, Klausjörg [/]; O. KÜHIRT, Walter [/]; O. KLEIN, Klausjörg [/]; O. KÜHIRT, Walter [/]; O. GILLE HRABAL STRUCK NEIDLEIN PROP ROOS ; O.		
(54) Title: CATHODIC ELECTRODEPOSITION COATINGS, THEIR PRODUCTION AND THEIR USE (54) Titre: VERNIS AU TREMPE A DÉPÔT CATHODIQUE, SON MODE DE PRODUCTION ET SON UTILISATION		
(57) Abstract The invention relates to aqueous, lead-free cathodic electrodeposition coatings which contain binders and possibly cross-linking agents, pigments and/or usual coating additives as well as a total quantity of between 0.2 and 2 % by weight, calculated as metal and in relation to the resin solids, of one or several sulfonic acid salts of the metals vanadium, manganese, iron, zinc, zirconium, silver, tin, lanthanum, cerium and/or bismuth and/or of organometallic compounds.		
(57) Abrégé L'invention concerne des agents de revêtement à dépôt cathodique aqueux, exempts de plomb, qui contiennent des liants, ainsi qu'éventuellement des réticulants, des pigments et/ou des additifs classiques dans les vernis, de même qu'un ou plusieurs sels d'acide sulphonique des métaux suivants: vanadine, manganèse, fer, zinc, zirconium, argent, étain, lanthane, cérium et/ou bismuth et/ou des composés organométalliques, dont la quantité totale est comprise entre 0,2 et 2 % en poids, exprimée en métal et rapportée aux résines solides.		

PCTWELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C09D 5/44		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/50522 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 31. August 2000 (31.08.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/01434 (22) Internationales Anmeldedatum: 22. Februar 2000 (22.02.00)		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, IN, JP, KR, MX, PL, SK, TR, US, ZA, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 199 08 144.1 25. Februar 1999 (25.02.99) DE (71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten außer US</i>): E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, INC. [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): KLEIN, Klausjörg [DE/DE]; Richard-Strauss-Allee 33, D-42289 Wuppertal (DE). KÜHHIRT, Walter [DE/DE]; Ackerstrasse 16, D-42857 Remscheid (DE). (74) Anwalt: GILLE HRABAL STRUCK NEIDLEIN PROP ROOS; Brucknerstr. 20, D-40593 Düsseldorf (DE).			
(54) Titel: CATHODIC ELECTRODEPOSITION COATINGS, THEIR PRODUCTION AND THEIR USE (54) Bezeichnung: KATHODISCH ABSCHEIDBARE TAUCHLACKE, DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG			
(57) Abstract The invention relates to aqueous, lead-free cathodic electrodeposition coatings which contain binders and possibly cross-linking agents, pigments and/or usual coating additives as well as a total quantity of between 0.2 and 2 % by weight, calculated as metal and in relation to the resin solids, of one or several sulfonic acid salts of the metals vanadium, manganese, iron, zinc, zirconium, silver, tin, lanthanum, cerium and/or bismuth and/or of organometallic compounds.			
(57) Zusammenfassung Wässrige, bleifreie kathodisch abscheidbare (KTL)-Überzugsmitte, die Bindemittel, sowie gegebenenfalls Vernetzer, Pigmente und/oder lacktibliche Additive sowie ein oder mehrere Sulfonsäuresalze der Metalle Vanadin, Mangan, Eisen, Zink, Zirkon, Silber, Zinn, Lanthan, Cer und/oder Wismut und/oder von Organometallverbindungen in einer Gesamtmenge von 0,2 bis 2 Gew.-%, berechnet als Metall und bezogen auf den Harzfestkörper, enthalten.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäß dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mazedonien	UA	Ukraine
BR	Braüßen	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Verinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NB	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Newzealand	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Korea	PT	Portugal		
CN	China	KR	Republik Korea	RO	Rumänien		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LJ	Liechtenstein	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SG	Singapur		
EE	Estland	LR	Liberia				

Description

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

10

Kathodisch abscheidbare Tauchlacke, deren Herstellung und Verwendung

5

15

Die Erfindung betrifft kathodisch abscheidbare Tauchlacke (KTL), ihre Herstellung und ihre Verwendung in Verfahren zur Beschichtung elektrisch leitfähiger Substrate durch kathodische Tauchlackierung.

20

KTL-Überzugsmitte sind in großer Vielfalt bekannt. Aus der Patentliteratur sind zahlreiche Beispiele für ökologisch günstige, bleifreie KTL-Überzugsmitte bekannt geworden, die unterschiedlichste Metallverbindungen, insbesondere Zinn- und/oder Wismutverbindungen, als Vernetzungskatalysatoren enthalten. Beispielsweise sind aus WO 93/24578 KTL-Überzugsmitte bekannt, die Wismutsalze von aliphatischen Hydroxycarbonsäuren als Katalysatoren enthalten. WO 98/10024 beschreibt KTL-Überzugsmitte, die katalytisch wirksame Mischungen von Wismut und Aminocarbonsäuren enthalten. EP-A-0 509 437 beschreibt KTL-Überzugsmitte, welche als Vernetzungskatalysatoren von aromatischen Carbonsäuren abgeleitete Dialkylzinnidcarboxylate neben Wismut- oder Zirkonverbindungen als weitere Katalysatoren enthalten.

35

KTL-Bäder werden ständig umgepumpt und unterliegen dabei einer Scherbelastung. Ein wichtiges Qualitätskriterium bei KTL-Überzugsmitten ist ihre Scherstabilität. Scherinstabilität tritt bei KTL-Überzugsmitten in Form von Sedimentationen in Erscheinung. Diese Sedimentation führt in der Praxis zu Schmutzeinschlüssen in der KTL-Schicht, insbesondere während des KTL-Beschichtungsvorgangs von in waagerechter Position befindlichen Substratoberflächen. Im Labor sind derartige Sedimentationserscheinungen durch Bestimmung des Siebrückstandes von KTL-Bädern quantifizierbar.

40

45

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung bleifreier kathodisch abscheidbarer Überzugsmitte mit guter Scherstabilität.

55

5

2

Es hat sich gezeigt, daß diese Aufgabe gelöst werden kann mit wäßrigen bleifreien
10 KTL-Überzugsmittern, die Bindemittel, sowie gegebenenfalls Vernetzer, Pigmente
und/oder lackübliche Additive enthalten, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie
5 Sulfonsäuresalze des Vanadins, Mangans, Eisens, Zinks, Zirkons, Silbers, Zinns,
Lanthans, Cers und/oder Wismuts und/oder Sulfonsäuresalze von
15 Organometallverbindungen, vorzugsweise des Zirns in einer Gesamtmenge von 0,2
bis 2 Gew.-%, berechnet als Metall und bezogen auf den Harzfestkörper (bezogen auf
Bindemittel, gegebenenfalls vorhandenen Vernetzer und gegebenenfalls andere im
20 KTL-Überzugsmittel enthaltene Harzen, wie z.B. Pastenharze) enthalten.

Bei den erfindungsgemäßen bleifreien KTL-Überzugsmitteln handelt es sich um an
sich bekannte, wäßrige an der Kathode abscheidbare Elektrotauchlacke, denen
25 Sulfonsäuresalze des Vanadins, Mangans, Eisens, Zinks, Zirkons, Silbers, Zinns,
15 Lanthans, Cers und/oder Wismuts und/oder Organometallsulfonsäuresalze
vorzugsweise des Zirns beispielsweise als Bleikatalysatoren ersetzende
Vernetzungskatalysatoren zugesetzt werden.

30 Die erfindungsgemäßen KTL-Überzugsmittel sind wäßrige Überzugsmittel mit einem
20 Festkörper von beispielsweise 10 bis 30 Gew.-%. Der Festkörper besteht aus dem
35 Harzfestkörper, aus dem erfindungswesentlichen Gehalt an Sulfonsäure- bzw.
Organometallsulfonsäuresalzen, gegebenenfalls vorhandenen Pigmenten und/oder
Füllstoffen und weiteren Additiven. Der Harzfestkörper besteht aus üblichen KTL-
40 Bindemitteln, die kationische oder in kationische Gruppen überführbare Substituenten
25 sowie zur chemischen Vernetzung fähige Gruppen tragen, und gegebenenfalls
vorhandenen KTL-Pastenharzen und Vernetzern. Die kationischen Gruppen können
kationische oder in kationische Gruppe überführbare basische Gruppen, z.B. Amino-,
45 Ammonium-, z.B. quartäre Ammonium-, Phosphonium- und/oder Sulfonium-Gruppen
sein. Bevorzugt sind Bindemittel mit basischen Gruppen. Besonders bevorzugt sind
30 stickstoffhaltige basische Gruppen, wie Aminogruppen. Diese Gruppen können
quaternisiert vorliegen oder sie werden mit einem üblichen Neutralisationsmittel,
50 insbesondere einer anorganischen oder organischen Säure, wie z.B. Sulfonsäuren wie

5

3

Amidosulfonsäure (Sulfaminsäure) oder Methansulfonsäure, Milchsäure, Ameisensäure, Essigsäure, wie dem Fachmann geläufig, in kationische Gruppen überführt. Der Neutralisationsgrad beträgt beispielsweise 20 bis 80 %.

10

Bei den kationischen bzw. basischen Bindemitteln kann es sich beispielsweise um primäre, sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen enthaltende Harze handeln, deren Aminzahlen z.B. bei 20 bis 250 mg KOH/g liegen. Das Gewichtsmittel der Molmasse (Mw) der KTL-Harze liegt bevorzugt bei 300 bis 10000. Die erfindungsgemäß einsetzbaren Harze unterliegen keiner Beschränkung. Es können die aus der umfangreichen Patentliteratur bekannten verschiedensten selbstvernetzenden KTL-Bindemittel und fremdvernetzenden KTL-Bindemittel/Vernetzer-Kombinationen eingesetzt werden. Beispiele für solche KTL-Harze sind Amino(meth)acrylatharze, Aminoepoxidharze, Aminoepoxidharze mit endständigen Doppelbindungen, Aminoepoxidharze mit primären OH-Gruppen, Aminopolyurethanharze, aminogruppenhaltige Polybutadienharze oder modifizierte Epoxidharz-Kohlendioxid-Amin-Umsetzungsprodukte. Diese Bindemittel können selbstvernetzend sein oder sie werden mit bekannten, dem Fachmann geläufigen Vernetzern im Gemisch eingesetzt. Beispiele für solche Vernetzer sind Aminoplastharze, blockierte Polyisocyanate, Vernetzer mit endständigen Doppelbindungen, Polyepoxidverbindungen, Vernetzer mit cyclischen Carbonatgruppen oder Vernetzer, die umesterungsfähige und/oder umamidierungsfähige Gruppen enthalten.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Zusätzlich zu den KTL-Bindemitteln und gegebenenfalls vorhandenem Vernetzer sowie dem erfindungswesentlichen Anteil an Sulfonsäuresalzen können die erfindungsgemäßen KTL-Überzugsmittel Pigmente, Füllstoffe und/oder lackübliche Additive enthalten. Als Pigmente und/oder Füllstoffe kommen die üblichen anorganischen und/oder organischen Pigmente in Frage. Beispiele sind Ruß, Titandioxid, Eisenoxid, Kaolin, Talkum oder Siliciumdioxid, Phthalocyaninpigmente und Chinacridonpigmente oder auch Korrosionsschutzpigmente, wie Zinkphosphat. Die Art und Menge der Pigmente richtet sich nach dem Verwendungszweck der KTL-Überzugsmittel. Sollen klare Überzüge erhalten werden, so werden keine oder nur transparente Pigmente, wie z.B. mikronisiertes Titandioxid oder Siliciumdioxid

5

4

eingesetzt. Sollen deckende Überzüge appliziert werden, so sind bevorzugt farbgebende Pigmente im KTL-Bad enthalten.

10

Neben den erfundungsgemäß enthaltenen Sulfonsäuresalzen können lackübliche, beispielsweise für KTL-Überzugsmittel übliche Additive in den KTL-Überzugsmitteln enthalten sein. Beispiele dafür sind Netzmittel, Antikratermittel, Verlaufsmittel, Antischäummittel sowie für KTL-Überzugsmittel üblicherweise verwendete organische Lösemittel. Beispiele für derartige Lösemittel sind Alkohole, wie z.B. Cyclohexanol, 2-Ethylhexanol; Glykolether, wie z.B. Methoxypropanol, Ethoxypropanol, Butoxyethanol, Diethylenglycoldiethylether; Ketone, wie z.B. Methylisobutylketon, Methylethylketon, Cyclohexanon; Kohlenwasserstoffe.

25

Die erfundungsgemäßen KTL-Überzugsmittel enthalten Sulfonsäuresalze des Vanadins, Mangans, Eisens, Zinks, Zirkons, Silbers, Zinns, Lanthans, Cers und/oder Wismuts und/oder Organometallsulfonsäuresalze, vorzugsweise der vorstehenden Metalle und besonders bevorzugt des Zinns. Bevorzugt sind Sulfonsäuresalze des Wismuts und Organozinn sulfonsäuresalze. Bei den Sulfonsäuresalzen bzw.

30

Organometallsulfonsäuresalzen, nachstehend zusammenfassend auch kurz als "Sulfonsäuresalze" bezeichnet, handelt es sich um von einer oder mehreren ein- oder mehrbasischen, bevorzugt wasserlöslichen Sulfonsäuren abgeleitete Salze. Beispiele für Sulfonsäuren, von denen die in den erfundungsgemäßen KTL-Überzugsmitteln enthaltenen Sulfonsäuresalze abgeleitet sein können, sind Amidosulfonsäure und/oder organische Sulfonsäuren wie N-Alkylamidosulfonsäuren, z.B. N-C₁-C₄-Alkylamidosulfonsäuren; Alkansulfonsäuren, die im Alkylrest substituiert sein

40

können, wie Methansulfonsäure, Ethansulfonsäure, Propansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure, Hydroxyethansulfonsäure, Hydroxypropansulfonsäure; Arylsulfonsäuren, die im Arylrest substituiert sein können, wie Benzoisulfonsäure, Benzoldisulfonsäuren, p-Toluolsulfonsäure, 1- oder 2-Naphthalinsulfonsäure, Dodecylbenzoisulfonsäure. Bevorzugt sind die Salze einbasischer Sulfonsäuren.

45

Besonders bevorzugt sind die Salze einbasischer Alkansulfonsäuren, insbesondere Salze der Methansulfonsäure.

50

55

5

5

Der Mengenanteil der Sulfonsäuresalze im erfundungsgemäßen KTL-Überzugsmittel beträgt 0,2 bis 2 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-%, berechnet als Metall und bezogen auf den Harzfestkörper des KTL-Überzugsmittels. Die Sulfonsäuresalze bzw. Organometallsulfonsäuresalze können in den erfundungsgemäßen KTL-Überzugsmitteln in der wässrigen oder in der dispersen Phase gelöst oder feinverteilt vorliegen.

15

Die Metallsulfonsäuresalze bzw. Organometallsulfonsäuresalze können hergestellt werden durch Umsetzung der Sulfonsäuren mit geeigneten Metallverbindungen, beispielsweise Metalloxiden, -hydroxiden oder -carbonaten, wie z.B. bevorzugt Wismutoxid, bzw. mit geeigneten Organometallverbindungen, beispielsweise Hydrocarbylmetalloxiden, wie z.B. bevorzugt Dialkylzinnoxide, wie z.B. Dibutylzinnoxid oder Dioctylzinnoxid. Dabei können eine oder mehrere Metallverbindungen im Gemisch und/oder eine oder mehrere Organometallverbindungen im Gemisch mit einer oder mehreren Sulfonsäuren umgesetzt werden. Die Salzbildung kann beispielsweise in Gegenwart von Wasser gegebenenfalls im Gemisch mit organischen Lösemitteln durchgeführt werden.

Die Salzbildung durch Umsetzung der Metall- bzw. Organometallverbindungen mit den Sulfonsäuren kann stöchiometrisch oder mit einem Unterschub oder mit einem Überschub an Sulfonsäure erfolgen. Dies sei für Metallsulfonsäuresalze am Beispiel der bevorzugten Wismutsulfonsäuresalze erläutert, welche beispielsweise durch Umsetzung von Wismutoxid (Bi_2O_3) mit einer einbasischen Sulfonsäure im Molverhältnis 1 : 2 bis beispielsweise 8, bevorzugt 1 : 3 bis 7 gebildet werden können, wobei ein 1 : 6-Molverhältnis von Wismutoxid zu einbasischer Sulfonsäure einer stöchiometrischen Umsetzung entspricht. Für Organometallsulfonsäuresalze gilt entsprechendes, dies sei am Beispiel der bevorzugten Dialkylzinn sulfonsäuresalze erläutert, welche beispielsweise durch Umsetzung von Dibutylzinnoxid (Bu_2SnO) mit einer einbasischen Sulfonsäure im Molverhältnis 1 : 0,5 bis beispielsweise 3, bevorzugt 1 : 1 bis 2,5 gebildet werden können, wobei ein 1 : 2-Molverhältnis von Dibutylzinnoxid zu einbasischer Sulfonsäure einer stöchiometrischen Umsetzung entspricht. Nach der Umsetzung kann überschüssige Sulfonsäure vom gebildeten

55

5

6

Sulfonsäuresalz abgetrennt oder mit diesem in das erfindungsgemäße KTL-Überzugsmittel eingebracht werden und dort als alleiniges oder Teil der insgesamt als Neutralisationsmittel enthaltenen Säuren dienen. Die Sulfonsäuresalze können als solche isoliert und bei der Herstellung der erfindungsgemäßen KTL-Überzugsmittel eingesetzt werden oder sie werden ohne Isolierung und Reinigung im Gemisch mit weiteren Bestandteilen des Reaktionsmediums aus der Herstellung der Sulfonsäuresalze eingesetzt, beispielsweise als wässrige Lösung.

Die Einarbeitung der Sulfonsäuresalze in die KTL-Überzugsmittel kann auf verschiedene Weise erfolgen. Beispielsweise können die Sulfonsäuresalze einer gegebenenfalls schon neutralisierten KTL-Bindemittellösung vor Zugabe wesentlicher Mengen von Wasser als Verdünnungsmittel zugegeben und anschließend unter Rühren homogenisiert werden. Bei Verwendung der entsprechenden Sulfonsäuren als Neutralisationsmittel für die Bindemittel kann alternativ auch beispielsweise mit Metalloxid, -hydroxid oder Organometalloxid gearbeitet werden, wobei die entsprechenden Sulfonsäuresalze *in situ* gebildet werden; dabei wird vorteilhaft eine gegenüber der zur Neutralisation der KTL-Bindemittel benötigten Sulfonsäuremenge entsprechend angepaßte, erhöhte Sulfonsäuremenge verwendet, in der Regel entsprechend einem Neutralisationsgrad von über 100 %. Bevorzugt ist es, die Sulfonsäuresalze zur fertigen wässrigen KTL-Bindemitteldispersion oder zum an sich fertigen KTL-Überzugsmittel zuzugeben, beispielsweise als Sulfonsäuresalzlösung, z.B. als wässrige Sulfonsäuresalzlösung. Die Zugabe als Sulfonsäuresalzlösung kann auch in einem früheren Stadium der Herstellung der erfindungsgemäßen KTL-Überzugsmittel erfolgen.

Die erfindungsgemäßen KTL-Überzugsmittel können unabhängig davon, ob es sich um pigmentierte oder um transparente KTL-Überzugsmittel handelt, beispielsweise von Grund auf nach dem sogenannten Einkomponentenverfahren hergestellt werden. Im Fall pigmentierter KTL-Überzugsmittel werden dabei einkomponentige Konzentrate hergestellt durch Verteilen, beispielsweise Dispergieren und gegebenenfalls Anreiben von Pigmenten und Füllstoffen in der organischen Lösung eines KTL-Bindmittels, beispielsweise eines für KTL-Überzugsmittel geeigneten

5

7

10

15

Pastenharzes, Zusatz weiteren organisch gelösten KTL-Bindemittels, Neutralisation mit Säure und im allgemeinen Verdünnen mit Wasser. Die Konzentrate können wasserarm oder wasserfrei und im Regelfall neutralisiert sein. Sie werden bei der Neuerstellung eines KTL-Bades mit Wasser oder im Falle der Festkörperkompensation mit durch KTL-Abscheidung an Festkörper verarmtem KTL-Badinhalt vermischt. Der erfindungswesentliche Zusatz an Sulfonsäuresalz kann nach allen vorstehend beschriebenen Zugabemethoden erfolgen.

20

10

Die erfindungsgemäßen KTL-Überzugsmittel können ebenfalls unabhängig davon, ob es sich um pigmentierte oder um transparente KTL-Überzugsmittel handelt, beispielsweise auch im sogenannten Zweikomponentenverfahren hergestellt werden. Der erfindungswesentliche Zusatz an Sulfonsäuresalz kann dabei wie nachstehend erläutert erfolgen.

25

30

35

40

45

50

15

20

25

25

30

Bei den zweikomponentigen KTL-Materialien, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen KTL-Überzugsmittel verwendet werden können, handelt es sich um a) eine Bindemittelkomponente in Form einer lösemittelfreien oder lösemittelarmen, wäßrigen, KTL-Bindemittel und gegebenenfalls Vernetzer enthaltenden Dispersion (KTL-Dispersion) und b) eine separate Pigment- und/oder Katalysatorpaste. Im Falle deckend pigmentierter KTL-Überzugsmittel wird eine deckende Pigmente enthaltende Pigmentpaste b) verwendet. Im Falle transparenter KTL-Überzugsmittel kann eine transparente Pigmente enthaltende Pigmentpaste b) verwendet werden. Dabei kann die Komponente a) und/oder die Komponente b) Sulfonsäuresalz enthalten.

Bevorzugt handelt es sich bei den zweikomponentigen KTL-Materialien um a) eine Bindemittelkomponente in Form einer lösemittelfreien oder lösemittelarmen, wäßrigen, KTL-Bindemittel und gegebenenfalls Vernetzer enthaltenden Dispersion (KTL-Dispersion) und b1) eine separate Pigmentpaste und/oder b2) eine separate Sulfonsäuresalz enthaltende Katalysatorpaste oder b3) eine separate Sulfonsäuresalz enthaltende Katalysatorpräparation. Im Falle deckend pigmentierter KTL-Überzugsmittel wird eine deckende Pigmente enthaltende Pigmentpaste b1)

55

5

8

verwendet. Im Falle transparenter KTL-Überzugsmittel kann eine transparente
10 Pigmente enthaltende Pigmentpaste b1) verwendet werden. Wird eine Pigmentpaste
b1) verwendet, kann diese den Sulfonsäuresalzkatalysator enthalten, eine
Katalysatorpaste b2) oder Katalysatorpräparation b3) ist dann nicht notwendig. Enthält
15 die Pigmentpaste b1) keinen Sulfonsäuresalzkatalysator oder erfolgt die Herstellung
der KTL-Überzugsmittel ohne Verwendung einer Pigmentpaste b1), wird eine
Katalysatorpaste b2) oder bevorzugt eine Katalysatorpräparation b3) verwendet.

Das Verdünnen der Komponenten a) und b) bzw. a) und b1) und/oder b2) oder b3)
20 10 mit Wasser oder mit durch KTL-Abscheidung an Festkörper verarmtem KTL-
Badinhalt erfolgt bevorzugt separat, beispielsweise durch separate aber parallele
Zudosierung zum Wasser (Ersterstellung eines KTL-Bades) oder an Festkörper
verarmten KTL-Bad (Festkörperkompensation).

25 15 Die Pigmentpasten b1) können die Sulfonsäuresalze enthalten oder frei davon sein.
Pigmentpasten b1) können hergestellt werden durch Dispergieren der Pigmente und
30 Füllstoffe und gegebenenfalls der Sulfonsäuresalze in KTL-Bindemitteln, bevorzugt in
KTL-Pastenharzen. Solche Harze sind dem Fachmann geläufig. Beispiele für in KTL-
Bädern verwendbare Pastenharze sind in der EP-A-0 183 025 und in der EP-A-0 469
40 20 497 beschrieben.

35 40 25 Katalysatorpasten b2) können beispielsweise hergestellt werden durch Vermischen,
beispielsweise Vordispersieren geeigneter Metall- oder Organometallverbindungen mit
Sulfonsäure in Gegenwart von organischem Lösemittel und/oder Wasser, und
anschließendes Dispergieren und gegebenenfalls Vermahlen der erhaltenen Mischung
mit KTL-Bindemittel, bevorzugt mit KTL-Pastenharz und Wasser.

45 30 Bei der Katalysatorpräparation b3) kann es sich um eine feinteilige Suspension,
beispielsweise eine kolloidale oder echte Lösung handeln, im einfachsten Fall handelt
50 es sich um eine wässrige Lösung des Metallsulfonsäuresalzes oder
Organometallsulfonsäuresalzes.

5

9

Aus den erfindungsgemäßen KTL-Überzugsmittern können KTL-Überzugsschichten in
üblicher Weise auf elektrisch leitfähigen, beispielsweise elektrisch leitfähigen oder
leitfähig gemachten, beispielsweise durch Metallisierung elektrisch leitfähig
gemachten Kunststoffsubstraten oder insbesondere metallischen Substraten kathodisch
abgeschieden werden. Die Erfindung betrifft daher auch das Verfahren zur
kathodischen Abscheidung der erfindungsgemäßen KTL-Überzugsmitte auf derartigen
Substraten.

Als metallische Substrate können Teile aus sämtlichen üblichen Metallen,
beispielsweise die in der Automobilindustrie üblichen Metallteile, insbesondere
Automobilkarossern und deren Teile eingesetzt werden. Beispiele sind Bauteile aus
Aluminium, Magnesium oder deren Legierungen und insbesondere Stahl, z.B.
unverzinkt oder mit Reinzink, Zink-Nickel-Legierung oder Zink-Eisen-Legierung
verzinkt. Die Metallsubstrate können in üblicher Weise phosphatiert und passiviert
sein. Der Korrosionsschutz von aus den erfindungsgemäßen KTL-Überzugsmittern
beispielsweise auf Stahl abgeschiedenen Grundierungen ist auch auf Blankstahl oder
auf lediglich phosphatisiertem, nicht passiviertem Stahl hervorragend. Die
verschiedenen Substrate können gemeinschaftlich an einem Werkstück vorhanden sein
(Gemischtbauweise). Ebenso können bereits teilweise oder vollständig vorbeschichtete
Metallteile oder Kunststoffteile an dem Werkstück vorhanden sein, die das
erfindungsgemäße Verfahren beispielsweise unverändert durchlaufen, d.h. auf deren
Oberfläche während des erfindungsgemäßen Verfahrens insbesondere keine KTL-
Überzugsschicht abgeschieden wird.

Nach der Beschichtung mit dem erfindungsgemäßen KTL-Überzugsmittel wird der
Überzug durch Einbrennen beispielsweise in direkt und/oder indirekt befeuerten
Einbrennöfen vernetzt z.B. bei Objekttemperaturen von 130 bis 200°C. Handelt es
sich beispielsweise um eine KTL-Grundierung, können weitere Folgeschichten
aufgebracht werden.

Die erfindungsgemäßen KTL-Bäder sind bleifrei und zeigen auch bei Scherbelastung
keine oder nur äußerst geringe Sedimentationserscheinungen.

5

10

Beispiel 1 (Herstellung von Wismuthydroxycarbonsäuresalzen):

10

Deionisiertes Wasser und Hydroxycarbonsäure werden vorgelegt und auf 70°C erwärmt. Unter Röhren wird handelsübliches Wismutoxid (Bi_2O_3) portionsweise zugegeben. Nach weiteren 6 Stunden Röhren bei 70°C wird der Ansatz auf ca. 20°C gekühlt und 12 Stunden ohne Röhren belassen. Schließlich wird der Niederschlag abfiltriert, mit wenig Wasser und Ethanol gewaschen und bei einer Temperatur von 40 bis 60°C getrocknet.

5
15
20
25

Folgende Salze werden unter Verwendung der angegebenen Mengenanteile hergestellt:

Wismutlactat:

466 Teile (1 Mol) Wismutoxid + 901 Teile (7 Mol) Milchsäure 70 % in Wasser

15

Wismutdimethylolpropionat:

466 Teile (1 Mol) Wismutoxid + 938 Teile (7 Mol) Dimethyloolpropionsäure + 2154 Teile Wasser

30
35

Beispiel 2 (Herstellung von Wismutmethansulfonat):

40
45

Eine Mischung aus 296 g deionisierten Wassers und 576 g (6 mol) Methansulfonsäure wird vorgelegt und auf 80°C erwärmt. Unter Röhren werden 466 g (1 mol) handelsübliches Wismutoxid (Bi_2O_3) portionsweise zugegeben. Nach 3 Stunden entsteht eine getrübte Flüssigkeit, die bei Verdünnen mit 5400 g deionisiertem Wasser eine opaleszierende Lösung ergibt. Nach Eindampfen der Lösung verbleibt Wismutmethansulfonat.

50
55

Beispiel 3 (Herstellung von KTL-Dispersionen)

a) 832 Teile des Monocarbonats eines Epoxidharzes auf der Basis von Bisphenol A (Handelsprodukt Epikote 828) werden mit 830 Teilen eines handelsüblichen

5

11

Polycaprolactonpolyols (Handelsprodukt CAPA 205) und 712 Teilen Diglycoldimethylether gemischt und bei 70 bis 140°C mit ungefähr 0,3 % BF₃-Etherat zur Reaktion gebracht bis eine Epoxidzahl von 0 erreicht wird. Zu diesem Produkt werden bei 40 bis 80°C in Gegenwart von 0,3 % Zn-Acetylacetonat als Katalysator 307 Teile eines Umsetzungsproduktes aus 174 Teilen Toluylendiisocyanat und 137 Teilen 2-Ethylhexanol unter Zugabe von 0,3 % Benzyltrimethylammoniumhydroxid gegeben. Es wird bis zu einem NCO-Wert von ca. 0 umgesetzt und dann mit Diglycoldimethylether auf einen Festkörpergehalt von 70 Gew.-% eingestellt.

20

10

b) Zu 1759 Teilen eines Biscarbonats eines Epoxidharzes auf der Basis von Bisphenol A (Handelsprodukt Epikote 1001) werden bei 60 bis 80°C 618 Teile eines Umsetzungsproduktes aus 348 Teilen Toluylendiisocyanat und 274 Teilen 2-Ethylhexanol langsam zugegeben unter Zugabe von 0,3 % Benzyltrimethylammoniumhydroxid. Die Reaktion wird bis zu einem NCO-Wert von ca. 0 fortgesetzt.

30

c) Zu 860 Teilen Bishexamethylentriamin gelöst in 2315 Teilen Methoxypropanol werden bei einer Temperatur von 20 bis 40°C 622 Teile des

25

20

Umsetzungsproduktes aus 137 Teilen 2-Ethylhexanol mit 174 Teilen Toluylendiisocyanat unter Benzyltrimethylammoniumhydroxid-Katalyse (0,3 %) zugegeben und bis zu einem NCO-Gehalt von ungefähr 0 umgesetzt. Dann werden 4737 Teile des Umsetzungsproduktes b) und 3246 Teile des Reaktionsproduktes a) (jeweils 70 % in Diglycoldimethylether) zugegeben und bei 60 bis 90°C zur Reaktion gebracht. Bei einer Aminzahl von ca. 32 mg KOH/g wird die Reaktion beendet. Das entstehende Produkt wird im Vakuum auf einen Festkörper von ca. 85 % abdestilliert.

40

25

d1) Es wird mit 30 mmol Ameisensäure/100 g Harz neutralisiert. Danach wird auf 70°C erhitzt und innerhalb von zwei Stunden Wismutlactat (aus Beispiel 1) unter Rühren portionsweise in einer solchen Menge zugegeben, daß 1,5 Gew.-% Wismut, bezogen auf Feststoffgehalt im Ansatz vorhanden sind. Anschließend

45

30

50

55

5

12

10

wird noch 6 Stunden bei 60 bis 70°C geführt. Nach Abkühlen wird mit deionisiertem Wasser in eine Dispersion mit einem Festkörper von 40 Gew.-% überführt.

15

5 d2) Es wird wie unter d1) beschrieben gearbeitet mit dem Unterschied, daß anstelle von Wismutlactat Wismutmethansulfonat (aus Beispiel 2) verwendet wird.

15

Beispiel 4 (Herstellung einer Pigmentpaste)

20

10 Zu 223 Teilen des Pastenharzes nach EP-A-0 469 497 A1 Beispiel 1 (55 %) werden unter einem schnelllaufenden Rührwerk 15 Teile Essigsäure (50 %), 30 Teile eines handelsüblichen Netzmittels (50 %) und 374 Teile deionisiertes Wasser gegeben.

25

15 Dazu werden 5 Teile Ruß, 5 Teile pyrogene Kieselsäure und 560 Teile Titandioxid gegeben. Mit deionisiertem Wasser wird auf ca. 50 % Festkörper eingestellt und auf einer Perlmühle vermahlen. Es entsteht eine stabile Pigmentpaste.

30

Beispiel 5 (Herstellung eines wismuthaltigen KTL-Bades, Vergleich)

35

20 Zu 815,5 Teilen der Dispersion aus Beispiel 3 d1) werden 4,5 Teile Ameisensäure (50 %) und 1760 Teile deionisiertes Wasser gegeben. Unter gutem Rühren werden 420 Teile Pigmentpaste nach Beispiel 4 zugesetzt. Das erhaltene KTL-Bad wird durch ein zuvor gewogenes Sieb mit 30 µm Maschenweite gegossen. Nach Trocknen des Siebs wird durch Zurückwiegen der Siebrückstand des KTL-Bades bestimmt. Er beträgt unter 10 mg/l KTL-Bad. Das KTL-Bad wird einer Scherbelastung unterworfen, indem es abgedeckt 48 h unter Verwendung eines Magnetrührers (teflonbeschichtetes Magnetrührstäbchen) geführt wird. Anschließend wird der Siebrückstand des KTL-Bades erneut bestimmt: 83 mg/l KTL-Bad.

40

25 Zu 815,5 Teilen der Dispersion aus Beispiel 3 d2) werden 4,5 Teile Ameisensäure (50 %) und 1760 Teile deionisiertes Wasser gegeben. Unter gutem Rühren werden 420 Teile Pigmentpaste nach Beispiel 4 zugesetzt. Das erhaltene KTL-Bad wird durch ein zuvor gewogenes Sieb mit 30 µm Maschenweite gegossen. Nach Trocknen des Siebs wird durch Zurückwiegen der Siebrückstand des KTL-Bades bestimmt. Er beträgt unter 10 mg/l KTL-Bad. Das KTL-Bad wird einer Scherbelastung unterworfen, indem es abgedeckt 48 h unter Verwendung eines Magnetrührers (teflonbeschichtetes Magnetrührstäbchen) geführt wird. Anschließend wird der Siebrückstand des KTL-Bades erneut bestimmt: 83 mg/l KTL-Bad.

45

30 Beispiel 6 (Herstellung eines wismuthaltigen KTL-Bades, erfundungsgemäß)

50

Zu 815,5 Teilen der Dispersion aus Beispiel 3 d2) werden 4,5 Teile Ameisensäure

55

5

13

(50 %) und 1760 Teile deionisiertes Wasser gegeben. Unter gutem Rühren werden
420 Teile Pigmentpaste nach Beispiel 4 zugesetzt. Der Siebrückstand vor und nach
10 Scherbelastung wird analog wie in Beispiel 5 bestimmt. Er beträgt sowohl vor als
auch nach der Scherbelastung unter 10 mg/l KTL-Bad.

5

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Claims

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

10

Patentansprüche:

5

1. Wässrige, bleifreie kathodisch abscheidbare (KTL)-Überzugsmittel, die Bindemittel, sowie gegebenenfalls Vernetzer, Pigmente und/oder lackübliche Additive enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein oder mehrere Sulfonsäuresalze der Metalle Vanadin, Mangan, Eisen, Zink, Zirkon, Silber, Zinn, Lanthan, Cer und/oder Wismut und/oder von Organometallverbindungen in einer Gesamtmenge von 0,2 bis 2 Gew.-%, berechnet als Metall und bezogen auf den Harzfestkörper, enthalten.
2. KTL-Überzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein oder mehrere Sulfonsäuresalze von Organometallverbindungen der Metalle Vanadin, Mangan, Eisen, Zink, Zirkon, Silber, Zinn, Lanthan, Cer und/oder Wismut enthalten.
3. KTL-Überzugsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein oder mehrere Sulfonsäuresalze von Organometallverbindungen des Zinns enthalten.
4. Verfahren zur Herstellung der KTL-Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Sulfonsäuresalze gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 in ein KTL-Überzugsmittel oder in eine wässrige Dispersion des KTL-Bindemittels einarbeitet und letztere in üblicher Weise zu einem KTL-Überzugsmittel verarbeitet.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Sulfonsäuresalze in Form einer Pigmente und/oder Füllstoffe, sowie KTL-Bindemittel und/oder Pastenharz enthaltenden Pigmentpaste, in Form einer KTL-Bindemittel oder Pastenharz enthaltenden Katalysatorpaste oder in Form einer aus einer Suspension oder Lösung bestehenden Katalysatorpräparation einarbeitet.

5

15

10 6. Verfahren zur kathodischen Tauchlackierung durch Schalten eines in ein
 Tauchbad eingebrachtes Substrat mit elektrisch leitender Oberfläche als Kathode,
 dadurch gekennzeichnet, daß man als Tauchbad ein KTL-Überzugsmittel nach
 einem der Ansprüche 1 bis 3 einsetzt.

15 7. Verwendung der KTL-Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur
 kathodischen Tauchlackierung.

20 10 8. Verwendung der KTL-Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur
 Herstellung von Grundierungsschichten durch kathodische Tauchlackierung von
 Substraten mit elektrisch leitfähigen Oberflächen.

25 9. Verwendung nach Anspruch 7 oder 8 bei der Lackierung von Kraftfahrzeugen
 oder deren Teilen.

30 10. Substrat mit einer Lackierung, erhalten nach dem Verfahren von Anspruch 6.

35

40

45

50

55

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/01434

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09D5/44		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09D C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 95 04093 A (ELF ATOCHEM NORTH AMERICA INC.) 9 February 1995 (1995-02-09) page 18, line 10-12 page 45, line 20 -page 46, line 9	1-10
A	US 4 286 073 A (CHARLES G. COE) 25 August 1981 (1981-08-25)	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the International filing date "L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "D" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the International search report
25 July 2000		01/08/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Te. 31 851 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Girard, Y

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 00/01434

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9504093 A	09-02-1995	US 5718817 A AT 177441 T AU 678598 B AU 7550394 A BR 9405534 A CN 1113082 A, B CN 1229825 A DE 69417005 D DE 69417005 T EP 0665854 A ES 2128580 T GR 3029648 T JP 8502551 T US 5902871 A US 6028128 A US 6042893 A US 5859165 A US 5880178 A US 5910373 A US 6001900 A	17-02-1998 15-03-1999 05-06-1997 28-02-1995 08-09-1999 06-12-1995 29-09-1999 15-04-1999 01-07-1999 09-08-1995 16-05-1999 30-06-1999 19-03-1996 11-05-1999 22-02-2000 28-03-2000 12-01-1999 09-03-1999 08-06-1999 14-12-1999
US 4286073 A	25-08-1981	CA 1171192 A DE 3173113 D EP 0045090 A JP 1298951 C JP 57042714 A JP 60019932 B JP 1407930 C JP 60063220 A JP 62016205 B MX 158961 A	17-07-1984 16-01-1986 03-02-1982 31-01-1986 10-03-1982 18-05-1985 27-10-1987 11-04-1985 11-04-1987 04-04-1989

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Albenzeichen
PCT/EP 00/01434

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09D5/44

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mündungspräzisstoffs (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09D C08G

Recherchierte aber nicht zum Mündungspräzisstoffs gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHEN UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 95 04093 A (ELF ATOCHEM NORTH AMERICA INC.) 9. Februar 1995 (1995-02-09) Seite 18, Zeile 10-12 Seite 45, Zeile 20 -Seite 46, Zeile 9	1-10
A	US 4 286 073 A (CHARLES G. COE) 25. August 1981 (1981-08-25)	

<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:	
*'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonderes Bedeutungsmaßstab anzusehen ist	*'' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prüfdatumsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht konsistent, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie gegeben ist
*'E' ein Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	*''X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenderischer Fähigkeit beruhend betrachtet werden
*'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweckmäßig erbringen zu können, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	*''Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht auf erfindenderischer Tägigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
*'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenlegung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	*''Z' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
*'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Abschlußdatum des Internationalen Recherchenberichts
25. Juli 2000	01/08/2000
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. SB18 Patentdaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3018	Befolmächtigter Bediensteter Girard, Y

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In: Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01434

In Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9504093 A	09-02-1995	US 5718817 A AT 177441 T AU 678598 B AU 7550394 A BR 9405534 A CN 1113082 A, B CN 1229825 A DE 69417005 D DE 69417005 T EP 0665854 A ES 2128580 T GR 3029648 T JP 8502551 T US 5902871 A US 6028128 A US 6042893 A US 5859165 A US 5880178 A US 5910373 A US 6001900 A	17-02-1998 15-03-1999 05-06-1997 28-02-1995 08-09-1999 06-12-1995 29-09-1999 15-04-1999 01-07-1999 09-08-1995 16-05-1999 30-06-1999 19-03-1996 11-05-1999 22-02-2000 28-03-2000 12-01-1999 09-03-1999 08-06-1999 14-12-1999
US 4286073 A	25-08-1981	CA 1171192 A DE 3173113 D EP 0045090 A JP 1298951 C JP 57042714 A JP 60019932 B JP 1407930 C JP 60063220 A JP 62016205 B MX 158961 A	17-07-1984 16-01-1986 03-02-1982 31-01-1986 10-03-1982 18-05-1985 27-10-1987 11-04-1985 11-04-1987 04-04-1989